

ОБЗОР АЛЬТЕРНАТИВ МЕТОДА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ В СХЕМЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

¹Заикина И. А., ¹Насчетникова О. Б.

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

e-mail: I.A.Zaikina@yandex.ru, nobel408@mail.ru

Аннотация: Гальваническое производство характеризуется значительным водопотреблением, а в ходе процессов образуется большое количество сточных вод. В процессе нанесения гальванических покрытий в воду поступают различные загрязняющие вещества, в первую очередь, ионы тяжелых и цветных металлов, таких как Pb, Cd, Cr (VI), Cu, Zn, Ni. Они оказывают негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека, поэтому важной инженерной задачей становится не допустить их попадания в природные воды и почву. В данной статье описана схема очистки сточных вод одного из гальванических производств с применением метода электрокоагуляции как основной стадии очистки. Основная проблема такого подхода – отсутствие комплексного осаждения ионов тяжелых цветных металлов кроме хрома. Условия проведения процесса электрокоагуляции подобраны таким образом, что происходит восстановление иона Cr^{6+} , а концентрация остальных ионов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) снижается незначительно, т.е. они транзитом «проходят» на следующие стадии очистки (мембранные блоки). Все это негативно сказывается и на качестве очистки сточных вод, и на сроке службы дорогостоящего мембранного оборудования. В качестве альтернативы рассмотрена схема, включающая более универсальные методы обработки воды: химическое осаждение и сорбция. Сущность химического осаждения заключается в образовании нерастворимых гидроксидов металлов при подщелачивании воды. Сорбция – это процесс извлечения ионов и блокирования (фиксирования) их в порах адсорбента с помощью физических или химических связей и сил. Оба метода (химическое осаждение и сорбция) следует рассмотреть более подробно и сравнить их эффективность с существующим. В результате будет разработана и описана альтернативная схема очистки сточных вод гальваники.

Ключевые слова: Очистка сточных вод, удаление тяжелых металлов, осаждение ионов, электрокоагуляция, химическое осаждение, сорбция и сорбенты.

REVIEW OF ALTERNATIVES FOR ELECTROCOAGULATION METHOD IN GALVANIC WASTEWATER TREATMENT SCHEME

I. A. Zaikina¹, O. B. Naschetnikova¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

e-mail: I.A.Zaikina@yandex.ru, nobel408@mail.ru

Abstract. Galvanic coating industry supplies a great quantity of fresh water and produces enormous quantity of wastewater. During the process of galvanization water have been polluted by different types of substances, first of all are heavy metals, such as Pb, Cd, Cr (VI), Cu, Zn, Ni. All of them have negatively influence for the environment and human health and must be prevented to occur in water or soil. This article describes one of existing treatment schemes where electrocoagulation stage is used. The issue is how to dispose all heavy metals in complex, because current scheme is not applicable for all heavy metals removal except Cr (VI). Concentrations of Cu, Zn and Ni don't change significantly after coagulation in electric field. Alternative scheme under suggestion includes more universal methods: chemical precipitation and sorption. The former consists in addition of

hydroxides in water that forms insoluble compounds. Sorption is a process of extraction of ions and fixing/locking them in pores of the material (adsorbent) by physical and chemical bonds. Though both methods should be observed properly, and compared with each other to choose more effective. As a result, a new treatment scheme will be presented.

Key words: Wastewater treatment, heavy metals, removal, electrocoagulation, chemical precipitation, sorption and sorbents

Введение

Данная статья посвящена анализу и совершенствованию технологий очистки сточных вод, образующихся при изготовлении гальванических покрытий на одном из механико-машиностроительных производств г. Екатеринбурга.

Гальванотехника – одно из производств, серьезно влияющих на загрязнение окружающей среды, в частности ионами тяжелых металлов, наиболее опасных для биосферы. Главным поставщиком токсичных веществ в гальванике (в то же время и основным потребителем воды и главным источником сточных вод) является промывка деталей. Объем сточных вод очень велик из-за несовершенного способа промывки деталей, который требует большого расхода воды (до 2 м^3 и более на 1 м^2 поверхности деталей).

Сточные воды гальванического цеха проходят обработку, очистку различными методами в зависимости от состава и концентрации загрязняющих веществ, однако, существующая технология очистки сточных вод промывки от Cr^{6+} имеет недостатки.

В статье рассматриваются недостатки существующей технологической схемы очистки сточных вод линии хромирования (Cr-содержащих сточных вод) и теоретически возможные варианты замены некоторых стадий.

Метод обработки стоков, применяемый на предприятии, заключается в электрохимической коагуляции с последующим осаждением гидроксида хрома (III) в отстойнике и фильтрованием через механическую и сорбционную загрузку. Глубокая доочистка осуществляется на блоке обратного осмоса.

Сточные воды собираются в специальные емкости-усреднители, откуда через камеру смешения насосом подаются в электрокоагулятор. Предварительно производится корректировка pH стоков. Электрокоагулятор представляет собой аппарат открытого типа для электрохимической обработки сточных вод, внутри которого располагается электродный блок с чередующимися катодами и растворимыми анодами.

На рисунке 1 приведен фрагмент существующей схемы очистки хромосодержащих промывных вод гальванического участка. Для корректировки pH стоков перед подачей их в электрокоагулятор дозируется гидроксид натрия. Стрелками показано движение воды после каждой стадии очистки. Шлам из электрокоагулятора 2 и тонкослойного отстойника 3 собирается в емкость 6 и утилизируется, очищенная вода (пермеат) после мембранных блоков 5 собирается в баке очищенной воды, а концентрат подается на установку выпаривания.

Сущность электрохимической обработки воды заключается в том, что при подаче напряжения постоянного тока на электроды начинается процесс растворения железных анодов. На стальном аноде при рабочих плотностях тока происходит ионизация железа с образованием двухвалентного железа (Fe^{2+}), ионы которого диффундируют в раствор и участвуют в восстановлении хрома по реакциям [1]:

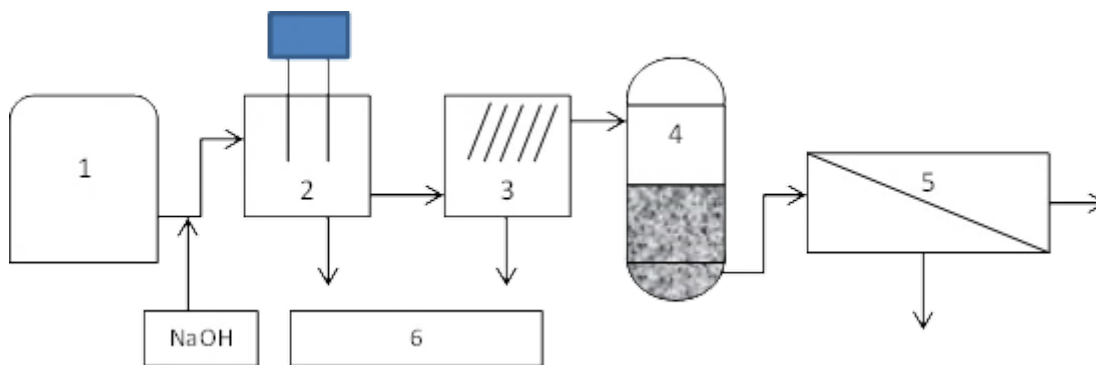
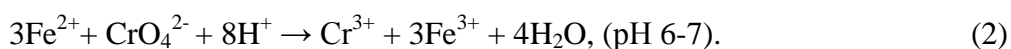
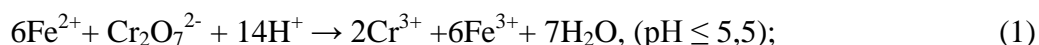
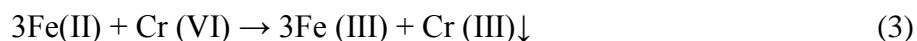


Рис. 1. Существующая схема очистки хромосодержащих промывных вод с электрокоагулятором: 1 – усреднитель, 2 – электрокоагулятор, 3 – тонкослойный отстойник, 4 – фильтр механической очистки, 5 – блоки мембранной очистки (ультрафильтрация, обратный осмос), 6 – сборник осадка



Или в схематической форме:



Такой метод обработки наряду с преимуществами имеет недостатки, а именно требует строгого соблюдения условий проведения [2]:

- контроль плотности тока, подаваемого на электроды;
- контроль pH обрабатываемой сточной воды в объеме и в приэлектродном пространстве;
- контроль состава сточных вод (содержание тяжелых цветных металлов Zn, Cu, общее солесодержание);

Все вышеперечисленные факторы имеют первостепенное значение для эффективности удаления ионов хрома (VI) из сточных вод, а обслуживание оборудования требует высокой квалификации персонала и фактически управления оборудованием в ручном режиме.

Кроме того, так как удаление из воды ионов хрома (VI) имеет приоритетное значение, в электрокоагуляторе подобраны условия только для его осаждения (pH 5–6), при этом концентрация остальных тяжелых цветных металлов (Zn, Cu), практически не снижается, и они остаются в транзитном потоке сточных вод, минуя основную стадию очистки. Это негативно сказывается на работе сорбционных фильтров (снижение сорбционной емкости загрузки) и обратноосмотической установки, снижает срок службы мембран и в конечном итоге может привести к снижению эффективности работы всей установки и превышению допустимых значений концентрации тяжелых цветных металлов в очищенной сточной воде.

В таблице 1 приведены показатели качества исходной и очищенной воды с оценкой эффективности удаления (содержание, мг/л в исходной и обработанной воде).

В качестве альтернативы предлагается комбинация из двух традиционных методов обработки сточных вод, что позволит осадить не только нерастворимые соединения хрома, но и извлечь другие токсичные тяжелые цветные металлы (Zn, Cu, Ni, Fe), присутствующие в сточных водах. К таким методам относятся реагентное осаждение и сорбционная очистка.

Таблица 1

Показатели качества исходной и очищенной воды

Показатель								
Cr ⁶⁺ , мг/л			Cu ²⁺ , мг/л			Zn ²⁺ , мг/л		
Исх.	Обраб.	% очистки	Исх.	Обраб.	% очистки	Исх.	Обраб.	% очистки
5,24	2,74	47,8	3,8	1,22	67	7,5	1,12	85
15,88	–	100	2,7	1,5	44,4	5,6	2,72	51,4
6,54	0,015	99,8	3,5	1,7	51,5	6,8	2,9	57,4

Примечание: знак «–» обозначает концентрацию ионов ниже предела обнаружения прибора хим. контроля.

В качестве альтернативы предлагается комбинация из двух традиционных методов обработки сточных вод, что позволит осадить не только нерастворимые соединения хрома, но и извлечь другие токсичные тяжелые цветные металлы (Zn, Cu, Ni, Fe), присутствующие в сточных водах. К таким методам относятся реагентное осаждение и сорбционная очистка.

Реагентное осаждение – наиболее распространенный на сегодняшний день метод удаления тяжелых металлов из сточных вод неорганического происхождения [3]. Процесс может быть описан схематически:



В растворе ионы металла реагируют с гидроксид-ионом, образуя нерастворимое соединение (гидроксид металла), которое в дальнейшем может быть удалено физическими методами (отстаивание, фильтрование). При этом важное значение имеет соблюдение pH, который должен находиться в пределах 9–11. В качестве реагентов традиционно применяется негашеная известь (CaO) или известковое молоко (Ca(OH)₂) ввиду невысокой стоимости и достаточной эффективности.

Метод реагентного осаждения обеспечивает достаточную степень очистки сточных вод, надежен в эксплуатации при сложном составе стоков, малочувствителен к примесям органического характера. Но наряду с этими преимуществами химические методы обладают существенными недостатками – использование большого количества нескольких видов разнообразных дефицитных реагентов, увеличение общего солесодержания в обезвреженном стоке в результате передозировки реагентов, образование значительного количества плохо обезвоживаемого осадка.

В комбинации с реагентным осаждением предлагается применять сорбционную очистку воды [4]; при пропуске воды через фильтр, загруженный материалом, обладающим адсорбционными свойствами. В качестве адсорбентов в настоящее время применяются различные материалы: активные угли различного происхождения (например, из органических отходов – скорлупы, шелухи), цеолиты (природные алюмосиликаты, содержащие в структуре SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃), композиционные сорбенты (модифицированные сорбенты на основе органических соединений) [5].

Поглощение ионов тяжелых металлов различными сорбентами достаточно подробно изучено, основная задача заключается в подборе оптимального по эффективности и стоимости сорбционного материала. Особое внимание необходимо уделить тестированию эффективности сорбентов при заданных pH: исходная сточная вода имеет pH = 5–6, и для подачи ее на финишную стадию мембранной очистки необходимо поддерживать это значение.

При комбинировании реагентного осаждения и сорбционной очистки pH очищаемой воды будет изменяться в широком диапазоне: в смесителе и тонкослойном отстойнике требуемая величина pH 9-11, но при подаче на мембранную установку необходимо снизить pH до 5-6.

Альтернативная схема очистки промывных вод с применением реагентного осаждения и сорбции будет выглядеть следующим образом (см. рис. 2):

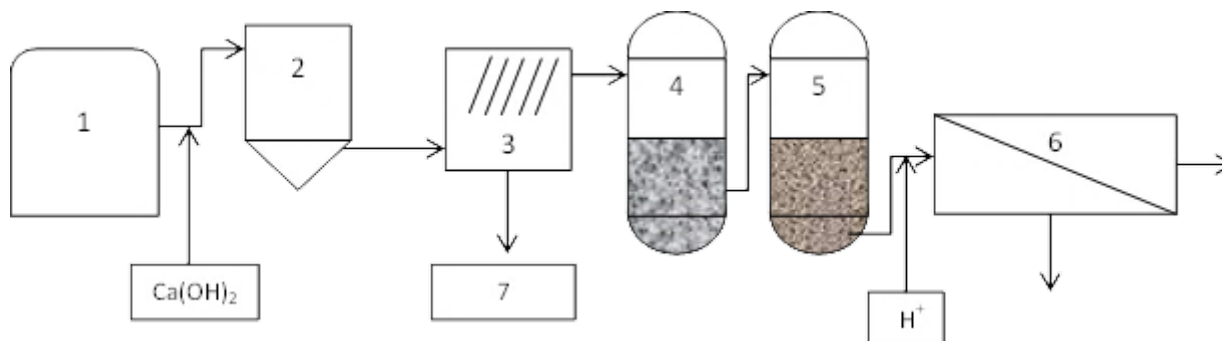


Рис. 2. Схема нейтрализации хромосодержащих сточных вод. 1 – усреднитель, 2 – смеситель, 3 – тонкослойный отстойник, 4 – фильтр механической очистки, 5 – фильтр сорбционной очистки, 6 – блоки мембранной очистки (ультрафильтрация, обратный осмос), 7 – сборник осадка

Нейтрализация собранных и усредненных промывных вод начинается в смесителе 2, куда подается известковое молоко, и далее процесс осаждения завершается в тонкослойном отстойнике 3. Перед блоком мембранной очистки 6 в воду дозируется соляная кислота для корректировки pH.

Исходя из имеющихся данных [6] о лабораторной отработке метода реагентного осаждения тяжелых цветных металлов (Cu, Zn, Cr), можно теоретически предположить эффективность очистки промывных вод по предложенной схеме на уровне 85–90 % [6]. Т.е. при исходных концентрациях меди 2,5–4,0 мг/дм³ и цинка 5,0–8,0 мг/дм³, поступающих в смеситель, после тонкослойного отстойника содержание металлов не должно быть более 0,4–0,6 мг/дм³ и 0,75–1,2 мг/дм³ соответственно.

Эффективность стадии адсорбционной очистки зависит от типа выбранного адсорбента и условий протекания реакции. Эффективность мембранной очистки по меди и цинку описана в [7] и может составлять до 97%. Таким образом, после очистки вода может быть использована повторно для промывки при условии соответствия ее качества ГОСТ 9.314-90 [8] по остальным параметрам.

Заключение

Кратко описана существующая технология обработки сточных вод гальванического производства, приведены теоретические основы процесса электрохимического осаждения хрома. Данная схема не позволяет реализовать комплексную очистку от всех содержащихся в воде тяжелых цветных металлов из-за особенностей условий процесса. В качестве альтернативы предложена схема, сочетающая в себе два классических подхода к обработке сточных вод, содержащих тяжелые цветные металлы: химическое осаждение и адсорбционная очистка воды. Исходя из литературных данных [3–7], комбинация двух методов обеспечит эффективность удаления примесей 85–90 %, таким образом, снизится нагрузка и увеличится срок службы мембранных аппаратов (блоки ультрафильтрации и

обратного осмоса). Доочистка воды на этапе мембранного фильтрования позволит получить воду, пригодную для повторного использования в цикле.

Актуальными направлениями исследований являются: разработка и применение дополнительных технологических приемов для интенсификации процесса удаления кремния и железа; поиск оптимальных доз и комбинаций реагентов; исследование свойств современных фильтрующих материалов.

Список литературы

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство // под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. Выпуск 3. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». М. Глобус. 1998. С.181-184
 2. Хранилов Ю. П. Экология и гальванотехника: проблемы и решения. – Киров: изд. ВятГТУ, 2000. С.34-37
 3. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2010. P.363-364
 4. Omar E. Abdel Salam, Neama A. Reiad, Maha M. ElShafei. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. 2011. P.298-299
 5. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Каляева М.И. Композиционные сорбенты для извлечения тяжелых металлов – итоги последних лет. УрФУ. Екатеринбург. С.3
 6. Dr.Mahmood M. BrbootI, Dr. Balasim A. AbiD, Dr. Najah M. Al-ShuwaikI Removal of heavy metals using chemical precipitation// *Eng.&Tech Journal*, Vol.29, No.3. – 2011. – P. 4-19
 7. Al-Rashdi, B.A.M. Removal of heavy metal ions by nanofiltration/ B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal // *Desalination*. – 2013. – V.315. – P. 2-17
- ГОСТ 9.314-90 Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для 8. гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. – И.:ИПК Изд-во стандартов, 1991. – 14с.